

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年6月17日 (17.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/051352 A1

(51) 国際特許分類: G02F 1/1339

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015507

(22) 国際出願日: 2003年12月4日 (04.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-353989 2002年12月5日 (05.12.2002) JP
特願2003-188388 2003年6月30日 (30.06.2003) JP
特願2003-342206 2003年9月30日 (30.09.2003) JP
特願2003-388444 2003年11月18日 (18.11.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒530-8565 大阪府 大阪市 北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 高橋 勝 (TAKA-HASHI,Toru) [JP/JP]; 〒528-8585 滋賀県 甲賀郡 水口町泉1259 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP). 一谷 基邦 (ICHITANI,Motokuni) [JP/JP]; 〒618-8589 大阪府 三島郡 島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 吉谷▲博▼司 (YOSHITANI,Hiroshi)

[JP/JP]; 〒618-8589 大阪府 三島郡 島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 國際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: SPACER FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 液晶表示装置用スペーサ及び液晶表示装置用スペーサの製造方法

WO 2004/051352 A1

(57) Abstract: A spacer for liquid crystal display that realizes improvement to light slipping around the spacer for liquid crystal display at light cutoff and vibration of the liquid crystal display and excels in dry spreadability; and a process for producing the spacer for liquid crystal display. In particular, a spacer for liquid crystal display comprising base particles whose surface is coated with a polymer, which spacer satisfies the relationship of the formula: $\Delta 1 - B \geq 1^\circ$ (1) wherein $\Delta 1$ represents a water contact angle measured at 25°C after a procedure comprising annealing for 1 hr or more at a temperature not lower than the anneal temperature (T1) during liquid crystal display production and cooling, and B represents a water contact angle measured at 25°C without performing the above annealing operation.

(57) 要約: 本発明は、液晶表示装置の光遮断時及び振動時における液晶表示装置用スペーサ周囲の光抜けを改善し、しかも乾式散布性が良好な液晶表示装置用スペーサ及び液晶表示装置用スペーサの製造方法を提供することを目的とする。本発明は、基材粒子と、前記基材粒子の表面を被覆する重合体とからなる液晶表示装置用スペーサであって、液晶表示装置製造時のアニール温度T1以上の温度で1時間以上アニール処理した後冷却して、25°Cにて測定したときの水の接触角A1と、前記アニール処理を行わずに、25°Cにて測定したときの水の接触角Bとが、下記式(1)の関係を満たす液晶表示装置用スペーサである。

$$\Delta 1 - B \geq 1^\circ \quad (1)$$

明細書

液晶表示装置用スペーサ及び液晶表示装置用スペーサの製造方法

技術分野

5 本発明は、液晶表示装置の光遮断時及び振動時における液晶表示装置用スペーサ周囲の光抜けを改善し、しかも乾式散布性が良好な液晶表示装置用スペーサ及び液晶表示装置用スペーサの製造方法に関する。

背景技術

10 液晶表示装置は、一般に、内側に透明電極、配向膜、カラーフィルタ、ブラックマトリクス等が配置され、外側に偏光板が配置された2枚の透明基板が、透明基板の周囲に配設されたシール材を介して対向配置され、形成された空隙に液晶が封入された構成を有する。このような液晶表示装置において、2枚の透明基板の間隔を規制し、適正な液晶層の厚み（セルギャップ）を維持する目的で使用され

15 ているのが液晶表示装置用スペーサである。

液晶表示装置用スペーサとしては、有機材料又は無機材料からなる微粒子が用いられている。しかし、このような液晶表示装置用スペーサを用いて作製された液晶表示装置では、液晶表示装置の製造直後の初期状態や、高電圧の印加時に液晶表示装置用スペーサの周囲に光抜けが発生し、画像のコントラストが低下する

20 ことがあるという問題があった。

このような光抜けは、液晶表示装置用スペーサの周辺で液晶の異常配向が発生することが原因と考えられている。とりわけ、近年は液晶表示装置の画像についての要求品質が厳しくなり、パネルをたたいたり、衝撃等を与えるたりする、振動試験を実施することが多くなってきている。振動試験時には、液晶分子が激しく動くため、スペーサの表面でわずかに異常配向が発生するだけで、光抜けが発生することから、大きな問題となっている。

これに対して、特開平09-222608号公報には、直鎖状アルキル基を含有する化合物等により表面処理された液晶表示装置用スペーサが開示されている。このような直鎖状アルキル基を含有する化合物等により表面処理を施すことによ

り、得られる液晶表示装置用スペーサは高い疎水性を示すことから、液晶表示装置用スペーサ周辺での液晶の異常配向を抑制することができる。しかしながら、このように疎水性が高い液晶表示装置用スペーサでは、容易に帶電して凝集してしまうことから、乾式散布法によっては良好に散布することができないという問題があつた。

発明の要約

本発明は、液晶表示装置の光遮断時及び振動時における液晶表示装置用スペーサ周囲の光抜けを改善し、しかも乾式散布性が良好な液晶表示装置用スペーサ及び液晶表示装置用スペーサの製造方法を提供することを目的とする。

本発明は、基材粒子と、上記基材粒子の表面を被覆する重合体とからなる液晶表示装置用スペーサであつて、液晶表示装置製造時のアニール処理温度T1以上の温度で1時間以上アニール処理した後冷却して、25°Cにて測定したときの水の接触角A1と、上記アニール処理を行わずに、25°Cにて測定したときの水の接触角Bとが、下記式(1)の関係を満たす液晶表示装置用スペーサである。

$$A_1 - B \geq 1^\circ \quad (1)$$

本発明の液晶表示装置用スペーサは、液晶表示装置製造時のアニール処理温度T1以上の温度で1時間以上アニール処理した後冷却して、25°Cにて測定したときの水の接触角A1と、上記アニール処理を行わずに、室温にて測定したときの水の接触角Bとが、下記式(2)の関係を満たすことが好ましい。

$$A_1 - B \geq 8^\circ \quad (2)$$

本発明は、基材粒子と、上記基材粒子の表面を被覆する重合体とからなる液晶表示装置用スペーサであつて、上記重合体のガラス転移温度T2以上の温度でアニール処理した後冷却して、25°Cにて測定したときの水の接触角A2と、上記アニール処理を行わずに、25°Cにて測定したときの水の接触角Bとが、下記式(3)の関係を満たす液晶表示装置用スペーサである。

$$A_2 - B \geq 1^\circ \quad (3)$$

本発明の液晶表示装置用スペーサは、重合体のガラス転移温度T2以上の温度でアニール処理した後冷却して、25°Cにて測定したときの水の接触角A2と、上

記アニール処理を行わずに、25°Cにて測定したときの水の接触角A1とが、下記式(4)の関係を満たすことが好ましい。

$$A_1 - B \geq 8^\circ \quad (4)$$

上記重合体は、炭素数10以上のアルキル基を有する成分を10重量%以上、5炭素数4以下のアルキル基を有する成分を50重量%以上含有することが好ましい。

本発明の液晶表示装置用スペーサを製造する方法であって、基材粒子の表面を重合体で被覆する工程と、上記重合体で表面が被覆された基材粒子を、SP値が10以上の液状媒体に浸漬した後、乾燥する工程とを有する液晶表示装置用スペーサの製造方法もまた、本発明の1つである。上記SP値が10以上の液状媒体は、SP値が12~15であることが好ましく、メタノールを50重量%以上含有することが好ましい。

本発明の液晶表示装置用スペーサを用いてなる液晶表示装置もまた、本発明の1つである。

15 表面に50μm以上の凹凸が観測されない程度に多数の液晶表示装置用スペーサを配列してなる表面上に水滴を形成し、上記平面に対する水の接触角を測定する液晶表示装置用スペーサの水の接触角の測定方法もまた、本発明の1つである。

図面の簡単な説明

20 図1は、液晶表示装置用スペーサの水の接触角を説明する模式図である。図中、1は、液晶表示装置用スペーサを表し、2は、擬似平面を表し、3は水の液滴を表す。

発明の詳細な開示

25 以下に本発明を詳述する。

本発明の液晶表示装置用スペーサは、基材粒子と、基材粒子の表面を被覆する重合体とからなるものであって、液晶表示装置製造時のアニール処理温度T1以上の温度で1時間以上アニール処理した後冷却して、25°Cにて測定したときの水の接触角A1と、上記アニール処理を行わずに、25°Cにて測定したときの水

の接触角Bとが、下記式(1)の関係を満たす。

$$A_1 - B \geq 1^\circ \quad (1)$$

本発明者らは、鋭意検討の結果、 A_1 とBとが上記式(1)の関係を満たすときには、液晶表示装置用スペーサの周りで液晶の異常配向が生じにくく光抜け等の画像の劣化を引き起こしにくいことと、乾式散布法によつても良好に散布可能であることを両立できることを見出した。 $A_1 - B$ の値が 1° 未満であると、アニール処理後の水の接触角が小さく、液晶の異常配向を引き起こしやすいか、又は、アニール処理前の水の接触角が大きく、帶電して凝集しやすいため、乾式散布法によつては散布できない。なかでも、下記式(2)の関係を満たす場合には、TNモードの液晶表示装置のみならず、より高い性能が要求されるVAモードの液晶表示装置にも好適に用いることができる。

$$A_1 - B \geq 8^\circ \quad (2)$$

なお、本明細書において、液晶表示装置製造時のアニール処理とは、液晶表示装置の組み立て工程において、液晶をいったん液晶状態から等方状態にして、初期状態にする操作を意味し、液晶表示装置製造時のアニール処理温度は、一般的に、スペーサの表面処理層のガラス転移温度より高い、 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 程度の温度である。

本発明の液晶表示装置用スペーサは、基材粒子と、基材粒子の表面を被覆する重合体とからなるものであつて、重合体のガラス転移温度 T_2 以上の温度でアニール処理した後冷却して、 25°C にて測定したときの水の接触角 A_2 と、上記アニール処理を行わずに、 25°C にて測定したときの水の接触角Bとが、下記式(3)の関係を満たす。

$$A_2 - B \geq 1^\circ \quad (3)$$

本発明者らは、鋭意検討の結果、 A_2 とBとが上記式(3)の関係を満たすときには、液晶表示装置用スペーサの周りで液晶の異常配向が生じにくく光抜け等の画像の劣化を引き起こしにくいことと、乾式散布法によつても良好に散布可能であることを両立できることを見出した。 $A_2 - B$ の値が 1° 未満であると、上記重合体のガラス転移温度以上の温度でアニール処理した後の水の接触角が小

さく、液晶の異常配向を引き起こしやすいか、又は、上記重合体のガラス転移温度以上の温度でアニール処理した前の水の接触角が大きく、帶電して凝集しやすいため、乾式散布法によっては散布できない。なかでも、下記式(4)の関係を満たす場合には、TNモードの液晶表示装置のみならず、より高い性能が要求されるVAモードの液晶表示装置にも好適に用いることができる。

$$A_2 - B \geq 8^\circ \quad (4)$$

なお、上記重合体のガラス転移温度 T_2 は実測によって求めてもよいが、実測が困難である場合には、下記式(5)で表されるFOXの式により算出することができる。

$$1/T = X_a/T_a + X_b/T_b + X_c/T_c + \dots \quad (5)$$

式(5)中、 T は重合体のガラス転移温度(絶対温度K)であり、 X_a は重合体を構成する重合性単量体a成分の割合(重量比)であり、 T_a はa成分のみからなる重合体のガラス転移温度(絶対温度K)である。以下、b成分、c成分等があれば、これらの成分についても同様であり、重合体を構成する全ての重合性単量体を計算に用いる。

上記重合体のガラス転移温度 T_2 は、上記FOXの式により算出されるガラス転移温度とすることができますが、実質的には、基材粒子の表面での重合の際の架橋等によってガラス転移温度が高くなっていることがある。このため、実際の重合体のガラス転移温度 T_2 は、上記FOXの式により算出されるガラス転移温度より高い場合があるので、上記重合体のガラス転移温度 T_2 以上の温度としては、上記FOXの式により算出されるガラス転移温度より、より高くすることが好ましい。

次に、本発明の液晶表示装置用スペーサの水の接触角の測定方法について説明する。本明細書において、液晶表示装置用スペーサの水の接触角とは、実質的に平面を形成していると見なせる程度に多数の液晶表示装置用スペーサが同一平面上に密に配列された状態、具体的には、表面に $50 \mu m$ 以上の凹凸が観測されない程度に配列された多数の液晶表示装置用スペーサを1つの平面(擬似平面)と見なしたときの、該擬似平面に対する水の接触角を意味する。液晶表示装置用ス

ペーサの水の接触角を説明する模式図を図1に示した。図1において、表面に $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の凹凸が観測されない程度に多数の液晶表示装置用スペーサ1を配列した擬似平面2の上に水の液滴3を形成させたときに、該液滴3と擬似平面2とのなす角(θ)を接触角とする。上記擬似平面を形成する液晶表示装置用スペー
5 サの層は単層であっても多層であってもよいが、多層の方がサンプルを作成しやすく、測定も容易である。なお、ここで表面に $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の凹凸が観測されない程度とは、上記擬似平面に対する垂直断面における高低差が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを意味する。この状態は顕微鏡等で観察することにより確認できる。 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の凹凸があると、接触角の測定精度が悪くなることがある。

10 上記表面に $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の凹凸が観測されない程度に多数の液晶表示装置用スペーサを配列して擬似平面を形成する方法としては特に限定されず、例えば、平滑な試料台上に粘着剤層を形成し、該粘着剤層上に液晶表示装置用スペーサを配列する方法；平滑な試料台の表面上にエッチングや機械加工等により一定の深さの溝を作製し、この溝全面に液晶表示装置用スペーサを散布した後に、スライド
15 ガラス等の表面が平滑なもので押さえつけ、そのままスライドガラスをスライドさせる方法等が挙げられる。

20 このように表面に $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の凹凸が観測されない程度に多数の液晶表示装置用スペーサを配列して形成した擬似平面上に、水を静かに垂らして約 1.5 mm の大きさの液滴を作製し、接触角測定器（例えば、KRUSS社製「CONT
ACT ANGLE MEASURING SYSTEM G2」等）を用いて、モニターで確認しながら接触角を測定することができる。本発明の液晶表示装置用スペーサの接触角を測定する際の温度としては、水滴が形成され得る一定温度であれば測定できるので特に限定されないが、目的とする測定値を得るために $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ とする。

25 このような、表面に $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の凹凸が観測されない程度に多数の液晶表示装置用スペーサを配列してなる表面上に水滴を形成し、上記平面に対する水の接触角を測定する液晶表示装置用スペーサの水の接触角の測定方法もまた、本発明の1つである。

本発明の液晶表示装置用スペーサは、基材粒子と、上記基材粒子の表面を被覆する重合体とからなる。

上記基材粒子としては特に限定されず、無機材料からなるものであっても、有機材料からなるものであってもよいが、液晶と熱膨張率が近いものが選択でき、
5 低温発泡等の不良を生じにくくことから、有機材料からなるものが好ましい。

上記基材粒子を構成する無機材料としては特に限定されず、例えば、珪酸ガラス、ホウ珪酸ガラス、鉛ガラス、ソーダ石灰ガラス、アルミナ、アルミナシリケート等が挙げられる。

上記基材粒子を構成する有機材料としては特に限定されず、例えば、エチレン
10 性不飽和基を有する単量体を重合させて得られる重合体、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等が挙げられる。なかでも、機械的強度が高いことから、エチレン性不飽和基を有する単量体を重合させて得られる重合体であって、上記エチレン性不飽和基を有する重合性単量体は、少なくとも20重量%が、2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体であ
15 ることが好ましい。

上記2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体としては特に限定されず、例えば、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリブロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート類；トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート等；ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルアクリルアミド等が挙げられる。なお、本明細書において（メタ）アクリレートは、アクリレート又はメタクリレートを意味する。

上記基材粒子がエチレン性不飽和基を有する単量体を重合させて得られる重合

体からなる場合においては、2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体のみからなるものであってもよく、2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体とその他のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体とを共重合して得られるものであってもよい。

- 5 上記その他のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体としては特に限定されず、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体、メチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート類等が挙げられる。上記2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体及びその他のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。
- 10 上記基材粒子は無色透明であってもよく、必要に応じて、色素を用いて着色する等の従来公知の方法により着色されていてもよい。上記色素としては特に限定されず、例えば、アニリンブラック、フタロシアニン系色素、アントラキノン系色素、ジアゾ系色素等の有機顔料；カーボンブラック、表面修飾被覆体、金属塩類等の無機顔料；各種の染料等が挙げられる。
- 15 上記基材粒子を得る方法としては特に限定されず、例えば、懸濁重合法、乳化重合法等の従来公知の方法により製造することができる。

上記基材粒子の表面を被覆する重合体としては特に限定されないが、炭素数10以上のアルキル基を有する成分を10重量%以上、炭素数4以下のアルキル基を有する成分を50重量%以上含有することが好ましい。
- 20 上記炭素数10以上のアルキル基を有する成分は、液晶表示装置用スペーサの液晶に対する垂直配向規制力に寄与するものであり、10重量%未満であると垂直配向規制力が低く、液晶の異常配向を生じて、光抜けを防止できないことがある。上記炭素数10以上のアルキル基としては特に限定されず、例えば、n-デシル基、n-ラウリル基、n-セシル基、n-ステアリル基等が挙げられる。これら
- 25 の炭素数10以上のアルキル基は、単独で用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。

一方、炭素数4以下のアルキル基を有する成分は、液晶表示装置用スペーサの液晶に対する水平配向規制力に寄与するものであり、50重量%未満であると水

平配向規制力が低く、液晶の異常配向を生じて、光抜けを防止できないことがある。上記炭素数4以下のアルキル基としては特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。これらの炭素数4以下のアルキル基は、単独で用いられてもよいし、2種5類以上が併用されてもよい。

このように上記重合体として、炭素数10以上の（比較的長い）アルキル基を有する成分と炭素数4以下の（比較的短い）アルキル基を有する成分とを組み合わせることにより、垂直と水平の中間程度の配向規制力を有することとなり、高い光抜け防止効果が得られる。上記炭素数10以上のアルキル基と炭素数4以下の10アルキル基の組み合わせとしては特に限定されず、数種類の組み合わせを併用してもよい。

上記アルキル基を有する成分としては、例えば、アルキル基を有する重合性单量体等が挙げられ、具体的には、上記アルキル基からなるアクリレート又はメタクリレート等が挙げられる。

15 本発明の液晶表示装置用スペーサは、一般的に用いられている液晶表示装置のセルギャップが1～10μmの範囲であり、そのセルギャップを形成するために平均粒子径が1～10μmであることが好ましい。

本発明の液晶表示装置用スペーサは、平均粒子径のCV値が10%以下であることが好ましい。10%を超えると、正確なセルギャップを形成できないことがある。20より好ましくは5%以下である。

本発明の液晶表示装置用スペーサを製造する方法としては特に限定されないが、例えば、基材粒子の表面を重合体で被覆する工程と、上記重合体で表面が被覆された基材粒子を、SP値が10以上の液状媒体に浸漬した後、乾燥する工程とを有する方法が好適である。

25 本発明の液晶表示装置用スペーサを製造する方法であって、基材粒子の表面を重合体で被覆する工程と、上記重合体で表面が被覆された基材粒子を、SP値が10以上の液状媒体に浸漬した後、乾燥する工程とを有する液晶表示装置用スペーサの製造方法もまた、本発明の1つである。

本発明の液晶表示装置用スペーサの製造方法は、基材粒子の表面を重合体で被

覆する工程を有する。上記基材粒子を重合体で被覆する方法としては特に限定されず、例えば、還元性基を有する基材粒子の表面にアルキル基を有する重合性単量体を含浸した後、セリウム塩、過硫酸塩等の酸化剤を反応させることにより上記基材粒子の表面にラジカルを発生させ、該ラジカルを起点としてスペーサ表面
5 にグラフト重合層を形成する方法等が挙げられる。

本発明の液晶表示装置用スペーサの製造方法は、重合体で表面が被覆された基材粒子を、S.P.値が10以上の液状媒体に浸漬した後、乾燥する工程を有する。
S.P.値が10以上の液状媒体に浸漬することにより、上述の水の接触角についての特性を発揮することができる。この理由については以下のように考えられる。
10 S.P.値が10以上である疎水性の低い液状媒体に浸漬することにより、上記重合体に含まれる疎水性の高い炭素数10以上のアルキル基は、表面よりも内部に向いた状態となる。従って、この状態で乾燥すると、得られる液晶表示装置用スペーサは、最外層には疎水性の高い炭素数10以上のアルキル基が少ないため、水の接触角が小さくなる。一方、アニール処理時に上記重合体のガラス転移温度以
15 上の温度に加熱されると、上記重合体の流動性が高まる。このとき、炭素数10以上のアルキル基は、外気の疎水性が強いために、内部に向いて存在しているよりも、外に向いて存在している方がエネルギー的に安定なため、外側に移動する。従って、アニール処理時の加熱によって、疎水性の高い炭素数10以上のアルキル基が液晶表示装置用スペーサの表面に集まった状態となり、水の接触角が大き
20 くなると考えられる。

なお、上記S.P.値が10以上の液状媒体に浸漬するとは、従来の液晶表示装置用スペーサの製造における数分程度の洗浄濾過工程とは異なり、上記重合体で表面が被覆された基材粒子を上記液状媒体中に数十分間から数時間浸漬することを意味する。
25 S.P.値が10未満である液状媒体を用いた場合には、このような効果は得られないことに加え、表面処理層が損なわれたりすることがある。好ましくはS.P.値が12~15の液状媒体を用いる。S.P.値が12以上の液状媒体を用いる場合には、上述の効果がより確実に得られるが、S.P.値が15を超えると、液状媒体の

沸点が高いものが多く、基材粒子の表面を被覆する重合体のガラス転移温度以上で乾燥する必要があるため、疎水性の高い炭素数10以上のアルキル基が液晶表示装置用スペーサの表面に集まった状態となり、水の接触角が大きくなり、良好な散布性を獲得するのが困難となることがある。

5 なお、本発明において、液状媒体のSP値とは、溶解度パラメータのことを意味する。上記SP値が10以上の液状媒体としては特に限定されず、例えば、ジオキサン (SP値=10.3)、t-ブタノール (SP値=10.6)、2-ブロパノール (SP値=11.4)、アセトニトリル (SP値=11.9)、エタノール (SP値=12.7)、メタノール (SP値=14.5)、水 (SP値=10.23.4) 等が挙げられる。これらの液状媒体は、単独で用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。なかでも、上記液状媒体としては、メタノールを50重量%以上含有することが好ましい。メタノールを50重量%以上含有することにより、液状媒体浸漬後の乾燥工程において、液状媒体を乾燥除去しやすくなる。

15 上記乾燥の方法としては特に限定されず、必要に応じて、送風、加熱、真空減圧等の補助的な方法を併用することにより溶媒の乾燥を促進してもよい。ただし、加熱する際には、上記重合体が溶融しない程度の温度とする。

本発明の液晶表示装置用スペーサは、上述の性能を有することから、乾式散布法により簡便に散布することが可能であり、また、これを用いて得られた液晶表示装置は、光遮断時及び振動時においても、スペーサ周囲の光抜け等が発生することが少ない。

本発明の液晶表示装置用スペーサは、TNモードの液晶表示装置に好適に用いることができ、一定の場合にはVAモードの液晶表示装置にも好適に用いることができる。

25 上記TNモードの液晶表示装置は、液晶の分子長軸が電極面に平行になるように配向処理した2枚の透明電極上で液晶分子の配列方向が90度異なるようにセルを構成するものである。電圧無印可時は、液晶分子は一方の電極から他方の電極に向かって分子長軸が連続的に90度ねじれた配列状態を示し光が透過し、電

圧印可時には電極に対して液晶分子長軸が垂直に配列し、光が遮断されることにより表示を行う。上記VAモードの液晶表示装置は、誘電率異方性が負の液晶と垂直配向性の配向膜を用いることで、電圧無印加時はパネル面に液晶が垂直方向に配向し、電圧印加時に液晶を水平方向に傾けて駆動させるものである。

5 本発明の液晶表示装置用スペーサを用いてなる液晶表示装置もまた、本発明の1つである。

本発明の液晶表示装置を製造する方法としては特に限定されず、例えば、本発明の液晶表示装置用スペーサを、乾式散布装置（例えば、日清エンジニアリング社製「DISPA- μ A」等）により散布する工程と、散布後に加熱してアニ

10 ル処理を行う工程を有する方法により製造することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

15

（実施例1）

（1）基材粒子の作製

けん化度87.9%ポリビニルアルコール（PVA、日本合成化学工業社製「GH-20」）の3%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン（DVB）100重量部及びベンゾイルパーオキサイド（BPO）2重量部を加えてホモジナイザーを用いて攪拌して、粒度調整を行い、その後、窒素気流下にて90°Cで15時間反応を行った。洗浄、分級操作後して、平均粒子径が4 μ m、CV値が3%の基材粒子を得た。

（2）液晶表示装置用スペーサの作製

25 セパラブルフラスコに、得られた基材粒子50重量部、ジメチルホルムアミド（DMF）150重量部、炭素数1のアルキル基を有するメチルメタクリレート（MMA）10重量部、炭素数4のアルキル基を有するイソブチルメタクリレート（IBM）70重量部、及び、炭素数12のアルキル基を有するラウリルアク

リレート (L A) 20重量部を投入し、ソニケータを用いて充分に分散させた後、均一に攪拌を行った。反応系に窒素ガスを導入して、系の温度を50°Cにした後、1Nの硝酸水溶液100gに2.15gの硝酸セリウムアンモニウムを溶解させた液を添加し、4時間反応させた。

5 反応終了後、洗浄を行い、更にメタノール (S P 値=14.5) 中に浸漬し、その状態で12時間攪拌することにより溶剤置換した後、乾燥して液晶表示装置用スペーサを得た。なお、被覆した重合体のガラス転移温度を、上記式 (5) により計算したところ、41°Cであった。

(3) 液晶表示装置の製造

10 得られた液晶表示装置用スペーサを用いて、TNモードの液晶表示装置を作製した。配向膜は、SE-7210(日産化学社製)を用い、ラビング方向は上下基板間で反対方向とし、偏向板の偏向透過軸はラビング方向に対して45°で直交ニコルとした。

15 液晶表示装置用スペーサの散布は日清エンジニアリング社製のスペーサ散布装置「DISPA- μ A」を用いて乾式散布法にて行い、液晶としてチッソ社製「LIXON JC-5007」を注入後、85°C、1時間の条件でアニール処理を行った。

(実施例 2)

20 液晶表示装置用スペーサの作製において、反応時間を6時間とした以外は実施例1と同様にして液晶表示装置用スペーサ、液晶表示装置を得た。

(比較例 1)

25 液晶表示装置用スペーサの作製において、反応時間を2時間とした以外は実施例1と同様にして液晶表示装置用スペーサ、液晶表示装置を得た。

(評価)

実施例1、2及び比較例1で得られた液晶表示装置用スペーサ及び液晶表示装

置について、下記の方法により評価を行った。

結果を表1に示した。

(アニール処理前後の液晶表示装置用スペーサの水の接触角の測定)

5 表面が平滑なガラス上に深さ $200 \mu\text{m}$ の溝をエッチングにより形成し、この溝の中に液晶表示装置用スペーサを満たした後、スライドガラスを用いて押さえつけ、そのままスライドガラスをスライドさせて液晶表示装置用スペーサが配列した擬似平面を作製した。この擬似平面の表面を顕微鏡を用いて観察したところ、液晶表示装置用スペーサが複数層で、最外層の液晶表示装置用スペーサが互いに
10 密に隣接して並んでいることが確認できた。

この擬似平面上に、直径が約 1.5 mm になるように水滴を形成し、CONTACT ANGLE MEASURING SYSTEM G2 (KRUSS社製) を用いて、モニターで確認しながら接触角を測定した。なお、接触角測定は 25°C の室温下で行なった。

15 測定は、未処理の液晶表示装置用スペーサについて (B)、及び、 85°C 、1 時間アニール処理した後 25°C に冷却したアニール処理済み液晶表示装置用スペーサについて (A1) 行い、アニール処理前後の接触角の差 (A1 - B) を求めた。

20 (液晶表示装置用スペーサの散布性の評価)

液晶表示装置作製におけるスペーサ散布時の状況を目視により観察した。

(液晶表示装置の光抜けの評価)

液晶表示装置について、光遮断時の光抜けの程度を目視により観察した。また、
25 振動試験は、液晶表示装置をハンマーで1分間たたいた際に光抜けの程度を目視により観察した。

表1

	水の接触角の差 (°)	散布性評価	光抜けの評価	
			光遮断時	振動試験時
実施例1	3.0	良好	ほとんど認められず	ほとんど認められず
実施例2	7.0	良好	ほとんど認められず	ほとんど認められず
比較例1	0.3	良好	多数の光抜けが認められた	多数の光抜けが認められた

5

(実施例3)

(1) 基材粒子の作製

10 実施例1で作製した基材粒子を用いた。

(2) 液晶表示装置用スペーサの作製

セパラブルフラスコに、得られた基材粒子50重量部、ジメチルホルムアミド(DMF)150重量部、炭素数1のアルキル基を有するメチルメタクリレート(MMA)10重量部、炭素数4のアルキル基を有するイソブチルメタクリレート(IBM)70重量部、及び、炭素数12のアルキル基を有するラウリルメタクリレート(LMA)20重量部を投入し、ソニケータを用いて充分に分散させた後、均一に攪拌を行った。反応系に窒素ガスを導入して、系の温度を50°Cにした後、1Nの硝酸水溶液100gに2.15gの硝酸セリウムアンモニウムを溶解させた液を添加し、4時間反応させた。

20 反応終了後、洗浄を行い、更にメタノール(S P値=14.5)中に浸漬し、その状態で12時間攪拌することにより溶剤置換した後、乾燥して液晶表示装置用スペーサを得た。なお、被覆した重合体のガラス転移温度を、上記式(5)により計算したところ、23°Cであった。

(3) 液晶表示装置の製造

25 得られた液晶表示装置用スペーサを用いて、VAモードの液晶表示装置を作製した。なお、配向膜は、ポリビニルアルコールの3%水溶液に、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリドを1%添加したものを使用し、偏向板の偏向透過軸はラビング方向に対して45°で直交ニコルとした。

液晶表示装置用スペーサの散布は日清エンジニアリング社製のスペーサ散布装置「D I S P A - μ A」を用いて乾式散布法にて行い、液晶としてメルク社製「MLC-6610」を注入後、80°C、1時間の条件でアニール処理を行った。

5 (比較例 2)

液晶表示装置用スペーサの作製において、反応終了後の溶剤置換をシクロヘキサン (SP 値 = 8.2) を用いて行った以外は、実施例 3 と同様にして、液晶表示装置用スペーサ及び液晶表示装置を得た。

10 (実施例 4)

(1) 基材粒子の作製

実施例 1 で作製した基材粒子を用いた。

(2) 液晶表示装置用スペーサの作製

セパラブルフラスコに、得られた基材粒子 50 重量部、炭素数 1 のアルキル基を有するメチルメタクリレート (MMA) 10 重量部、炭素数 4 のアルキル基を有するイソブチルメタクリレート (IBM) 70 重量部、及び、炭素数 12 のアルキル基を有するラウリルクリレート (LA) 20 重量部を投入し、ソニケータを用いて充分に分散させた後、均一に攪拌を行った。反応系に窒素ガスを導入して、系の温度を 50°C にした後、1 N の硝酸水溶液 100 g に 2.15 g の硝酸セリウムアンモニウムを溶解させた液を添加し、4 時間反応させた。

反応終了後、洗浄を行い、更にメタノール (SP 値 = 14.5) 中に浸漬し、その状態で 12 時間攪拌することにより溶剤置換した後、乾燥して液晶表示装置用スペーサを得た。なお、被覆した重合体のガラス転移温度を、上記式 (5) により計算したところ、41°C であった。

25 (3) 液晶表示装置の製造

得られた液晶表示装置用スペーサを用いて、VA モードの液晶表示装置を作製した。なお、配向膜は、ポリビニルアルコールの 3% 水溶液に、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリドを 1% 添加したものを使用し、偏向板の偏向透過

軸はラビング方向に対して45°で直交ニコルとした。

液晶表示装置用スペーサの散布は日清エンジニアリング社製のスペーサ散布装置「D I S P A - μ A」を用いて乾式散布法にて行い、液晶としてメルク社製「M L C - 6 6 1 0」を注入後、80°C、1時間の条件でアニール処理を行った。

5

(比較例3)

液晶表示装置用スペーサの作製において、反応終了後の溶剤置換をシクロヘキサン（SP値=8.2）を用いて行った以外は、実施例4と同様にして、液晶表示装置用スペーサ及び液晶表示装置を得た。

10

(評価)

実施例3、4及び比較例2、3で得られた液晶表示装置用スペーサ及び液晶表示装置について、下記の方法により評価を行った。

結果を表2に示した。

15

(アニール処理前後での液晶表示装置用スペーサの水の接触角の測定)

表面が平滑なガラス上に深さ200 μ mの溝をエッティングにより形成し、この溝の中に液晶表示装置用スペーサを満たした後、スライドガラスを用いて押さえつけ、そのままスライドガラスをスライドさせて液晶表示装置用スペーサが配列した擬似平面を作製した。この擬似平面の表面を顕微鏡を用いて観察したところ、液晶表示装置用スペーサが複数層で、最外層の液晶表示装置用スペーサが互いに密に隣接して並んでいることが確認できた。

この擬似平面上に、直径が約1.5mmになるように水滴を形成し、CONTACT

ANGLE MEASURING SYSTEM G2 (KRUSS社
25 製)を用いて、モニターで確認しながら接触角を測定した。なお、接触角測定は25°Cの室温下で行った。

測定は、未処理の液晶表示装置用スペーサについて(B)、及び、80°C、1時間アニール処理した後25°Cに冷却したアニール処理済み液晶表示装置用スペ

1 サについて (A 1) 行い、アニール処理前後の接触角の差 (A 1 - B) を求めた。

(液晶表示装置用スペーサの散布性の評価)

5 液晶表示装置作製におけるスペーサ散布時の状況を目視により観察した。

(液晶表示装置の光抜けの評価)

液晶表示装置について、光遮断時の光抜けの程度を目視により観察した。また、
10 振動試験は、液晶表示装置をハンマーで 1 分間たたいた際に光抜けの程度を目視により観察した。

表 2

	水の接触角(°)			散布性評価	光抜けの評価		
	接触角A1	接触角B	接触角の差		光遮断時	振動試験時	
15	実施例3	155.4	145.7	9.7	良好	ほとんど認められず	ほとんど認められず
	実施例4	155.8	145.9	9.9	良好	ほとんど認められず	ほとんど認められず
	比較例2	147.5	147.0	0.5	粒子の凝集が認められた	多数の光抜けが認められた	多数の光抜けが認められた
	比較例3	148.9	148.3	0.6	粒子の凝集が認められた	多数の光抜けが認められた	多数の光抜けが認められた

産業上の利用可能性

本発明によれば、液晶表示装置の光遮断時及び振動時における液晶表示装置用スペーサ周囲の光抜けを改善し、しかも乾式散布性が良好な液晶表示装置用スペーサ及び液晶表示装置用スペーサの製造方法を提供できる。

請求の範囲

1. 基材粒子と、前記基材粒子の表面を被覆する重合体とからなる液晶表示装置用スペーサであって、

5 液晶表示装置製造時のアニール処理温度 T_1 以上の温度で 1 時間以上アニール処理した後冷却して、25°Cにて測定したときの水の接触角 A_1 と、前記アニール処理を行わずに、25°Cにて測定したときの水の接触角 B とが、下記式 (1) の関係を満たすことを特徴とする液晶表示装置用スペーサ。

$$A_1 - B \geq 1^\circ \quad (1)$$

10

2. 液晶表示装置製造時のアニール処理温度 T_1 以上の温度で 1 時間以上アニール処理した後冷却して、25°Cにて測定したときの水の接触角 A_1 と、前記アニール処理を行わずに、室温にて測定したときの水の接触角 B とが、下記式 (2) の関係を満たすことを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の液晶表示装置用スペーサ。

15

$$A_1 - B \geq 8^\circ \quad (2)$$

3. 基材粒子と、前記基材粒子の表面を被覆する重合体とからなる液晶表示装置用スペーサであって、

20 前記重合体のガラス転移温度 T_2 以上の温度でアニール処理した後冷却して、25°Cにて測定したときの水の接触角 A_2 と、前記アニール処理を行わずに、25°Cにて測定したときの水の接触角 B とが、下記式 (3) の関係を満たすことを特徴とする液晶表示装置用スペーサ。

$$A_2 - B \geq 1^\circ \quad (3)$$

25

4. 重合体のガラス転移温度 T_2 以上の温度でアニール処理した後冷却して、25°Cにて測定したときの水の接触角 A_2 と、前記アニール処理を行わずに、25°Cにて測定したときの水の接触角 B とが、下記式 (4) の関係を満たすことを特徴とする請求の範囲第 3 項記載の液晶表示装置用スペーサ。

20

A $2 - B \geq 8^\circ$ (4)

5. 重合体は、炭素数10以上のアルキル基を有する成分を10重量%以上、炭素数4以下のアルキル基を有する成分を50重量%以上含有することを特徴とする請求の範囲第1、2、3又は4項記載の液晶表示装置用スペーサ。

6. 請求の範囲第1、2、3、4又は5項記載の液晶表示装置用スペーサを製造する方法であって、
基材粒子の表面を重合体で被覆する工程と、前記重合体で表面が被覆された基材
10 粒子を、S P値が10以上の液状媒体に浸漬した後、乾燥する工程とを有することを特徴とする液晶表示装置用スペーサの製造方法。

7. S P値が10以上の液状媒体は、S P値が12~15であることを特徴とする請求の範囲第6項記載の液晶表示装置用スペーサの製造方法。

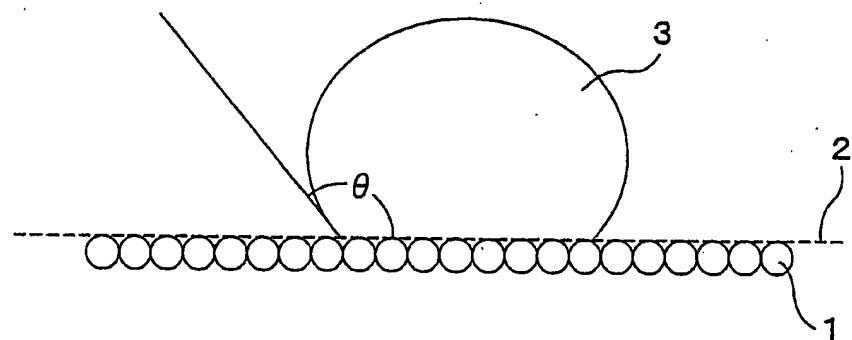
15 8. S P値が10以上の液状媒体は、メタノールを50重量%以上含有することを特徴とする請求の範囲第6又は7項記載の液晶表示装置用スペーサの製造方法。

9. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7又は8項記載の液晶表示装置用スペーサを用いてなることを特徴とする液晶表示装置。

20 10. 表面に50 μ m以上の凹凸が観測されない程度に多数の液晶表示装置用スペーサを配列してなる表面上に水滴を形成し、前記平面に対する水の接触角を測定することを特徴とする液晶表示装置用スペーサの水の接触角の測定方法。

1 / 1

図 1



国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/15507

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' G02F1/1339

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' G02F1/1339

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-29037 A (積水化学工業株式会社) 28. 01. 2000, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 9-33930 A (株式会社東芝) 07. 02. 1997, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 6-130401 A (積水フAINケミカル株式会社) 13. 05. 1994, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 10-324706 A (積水フAINケミカル株式会社)	1-9

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 04. 2004

国際調査報告の発送日

13. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤田 都志行

2X 3014

電話番号 03-3581-1101 内線 3293

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	08. 12. 1998, 全文, 全図 (ファミリーなし)	
A	JP 8-190098 A (積水ファインケミカル株式会社) 23. 07. 1996, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 10-226512 A (宇部日東化成株式会社) 25. 08. 1998, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9